

531, 873

Rec'd PC TO

19 APR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/037744 A1

(51) 国際特許分類: C04B 38/06, B01D 39/20
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013428
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-308068
2002 年 10 月 23 日 (23.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 靖司 (UCHIDA, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 大塚 愛子 (OTSUKA, Aiko) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 20 番 18 号第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

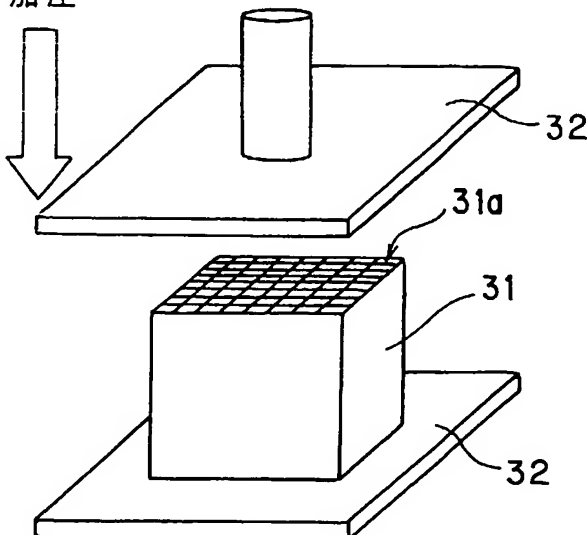
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POROUS HONEYCOMB STRUCTURE AND HONEYCOMB BODY

(54) 発明の名称: 多孔質ハニカム構造体の製造方法、及びハニカム成形体

APPLY PRESSURE

加圧



(57) Abstract: A method for manufacturing a porous honeycomb structure comprises steps of mixing at least an aggregate particulate material composed of a non-oxide ceramic containing silicon and/or a silicon metal, water, an organic binder, a pore-forming agent, and an alkali metal source; of kneading the mixture to form a green material; of shaping the green material into a honeycomb having a plurality of cells as passages for a fluid, of drying the shaped material to obtain a honeycomb body; of calcinating the honeycomb body to obtain a calcinated body; and of firing the calcinated body to obtain a porous honeycomb structure.

(57) 要約: 本発明の多孔質ハニカム構造体の製造方法は、少なくとも、珪素を含む非酸化物セラミック及び/又は金属珪素からなる骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源を混合し、混練することによって坯土とし、その坯土を流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得、そのハニカム成形体を仮焼することによって仮焼体とした後、その仮焼体の本焼成することによって多孔質ハニカム構造体を得るものである。

WO 2004/037744 A1

明 細 書

多孔質ハニカム構造体の製造方法、及びハニカム成形体

技術分野

本発明は、例えば、集塵用のフィルタとして好適に用いられる、多孔質ハニカム構造体の製造方法、及びハニカム成形体に関し、詳しくは、高気孔率の多孔質ハニカム構造体を製造するに際し、多孔質ハニカム構造体にクラックが発生したり、或いは、多孔質ハニカム構造体が自重によって崩壊してしまう事態を有効に防止し得る多孔質ハニカム構造体の製造方法、及びハニカム成形体に関する。

背景技術

化学、電力、鉄鋼、産業廃棄物処理をはじめとする様々な分野において、公害防止等の環境対策、高温ガスからの製品回収等の用途で用いられる集塵用のフィルタとして、耐熱性、耐食性に優れるセラミックからなる多孔質ハニカム構造体を用いられている。例えば、ディーゼル機関から排出されるパティキュレートを捕集するディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）等の高温、腐食性ガス雰囲気下において使用される集塵用フィルタとして、セラミックからなる多孔質ハニカム構造体が好適に用いられている。

多孔質ハニカム構造体を用いた集塵用フィルタの例としては、例えば、図1に示すように、多孔質ハニカム構造体21の複数のセル23の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部22によって目封じした構造のものが挙げられる。このような構造の多孔質ハニカム構造体によれば、被処理ガス G_1 を入口側端面Bからセル23に導入すると、パティキュレートが隔壁24において捕捉される一方、多孔質の隔壁24を透過して隣接するセル23に流入した処理済ガス G_2 が出口側端面Cから排出されるため、被処理ガス G_1 中のパティキュレートが分離された処理済ガス G_2 を得ることができる。

特に、近年にあっては、集塵用フィルタの処理能力を向上させる必要から、上記のような多孔質ハニカム構造体の中でも、圧力損失が低い、高気孔率の多孔質ハニカム構造体が求められている。このような高気孔率の多孔質ハニカム構造体

の製造方法としては、コーゼライト化原料、水その他、バインダ（メチルセルロース等の有機バインダ）及び造孔剤（グラファイト等の有機物質）等を混練し、可塑性とした可塑性原料（本明細書に言う「坏土」と同義）を成形し、乾燥し、焼成する多孔質ハニカムフィルタの製造方法が開示されている（例えば、特開2002-219319号公報参照）。このような製造方法によれば、成形体を焼成する際に、バインダや造孔剤が焼失して気孔が形成されるため、高気孔率の多孔質ハニカム構造体を得ることができる。

しかしながら、上記のような製造方法において、より高気孔率の多孔質ハニカム構造体を製造することを目的として、多量のバインダ及び造孔剤を坏土に含有せしめた場合には、成形体を焼成する際に、多孔質ハニカム構造体にクラックが発生したり、極端な場合には、多孔質ハニカム構造体が自重によって崩壊してしまうという問題があった。

発明の開示

本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、成形体を焼成する際に、多孔質ハニカム構造体にクラックが発生したり、或いは、多孔質ハニカム構造体が自重によって崩壊してしまう事態を有効に防止し得る多孔質ハニカム構造体の製造方法、及びハニカム成形体を提供することにある。

本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、成形に供する坏土中にアルカリ金属源を含有せしめることによって、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下の多孔質ハニカム構造体の製造方法、及びハニカム成形体を提供するものである。

〔1〕少なくとも、珪素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素からなる骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源を混合し、混練することによって坏土とし、前記坏土を流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得、前記ハニカム成形体を仮焼することによって仮焼体とした後、前記仮焼体の本焼成することによって多孔質ハニカム構造体を得ることを特徴とする多孔質ハニカム構造体の製

造方法。

〔２〕前記坯土が、前記骨材粒子原料１００質量部に対して、アルカリ金属換算で０．０１～１０質量部に相当する前記アルカリ金属源を含有してなるものである上記〔１〕に記載の多孔質ハニカム構造体の製造方法。

〔３〕前記骨材粒子原料が、炭化珪素、窒化珪素、及び金属珪素からなる群より選択された少なくとも１種の成分を含み、かつ、前記成分の質量の合計が前記骨材粒子原料の全質量に対し５０質量％以上を占めるものである上記〔１〕又は〔２〕に記載の多孔質ハニカム構造体の製造方法。

〔４〕少なくとも、珪素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素からなる骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源を含有する坯土によって構成され、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形されてなることを特徴とするハニカム成形体。

〔５〕前記坯土が、前記骨材粒子原料１００質量部に対して、アルカリ金属換算で０．０１～１０質量部に相当する前記アルカリ金属源を含有してなるものである上記〔４〕に記載のハニカム成形体。

〔６〕前記骨材粒子原料が、炭化珪素、窒化珪素、及び金属珪素からなる群より選択された少なくとも１種の成分を含み、かつ、前記成分の質量の合計が前記骨材粒子原料の全質量に対し５０質量％以上を占めるものである上記〔４〕又は〔５〕に記載のハニカム成形体。

図面の簡単な説明

図１は、多孔質ハニカム構造体を用いた集塵用フィルタの例を示す模式図である。

図２は、多孔質ハニカム構造体の例により、「ハニカム状」を説明する模式図である。

図３は、仮焼体の強度の評価方法を説明する模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の多孔質ハニカム構造体の製造方法の実施の形態を具体的に説明

する。

本発明者は、本発明の多孔質ハニカム構造体の製造方法を開発するに際し、まず、成形体を焼成する際に、多孔質ハニカム構造体にクラックが発生したり、或いは、多孔質ハニカム構造体が自重によって崩壊してしまう理由を検討した。その結果、第1の理由として、成形体を焼成する際に、多量のバインダ及び造孔剤が燃焼して発熱することによって、焼成中の成形体が急激に温度上昇し、大きな熱応力が発生すること、第2の理由として、焼成前の成形体においては、坏土に含まれているバインダがゲル状となり、成形体の機械的強度を維持する補強剤としての機能を果たしているものの、成形体を焼成する際に、その補強剤として機能していたバインダが焼失してしまい、焼成中の成形体の機械的強度が急激に低下するという現象が起こること、そして、第3の理由として、この現象は、造孔剤が焼失した後の高気孔率な構造においては、より顕著なものとなること、等が考えられた。

そこで、本発明においては、成形に供する坏土に、バインダの焼失後においても補強剤として機能するような物質を別途添加することとした。具体的には、成形に供する坏土にアルカリ金属源を含有せしめることとした。

アルカリ金属源は坏土中の水分に溶解すると水酸化物となり、珪素を含む非酸化物セラミックスの表面に不可避免的に存在するシリカと反応してアルカリ珪酸ガラス（水ガラス）を形成する（下記反応式（1）参照）。このアルカリ珪酸ガラスがバインダの焼失後においても補強剤として機能し、成形体（ひいては、多孔質ハニカム構造体）の機械的強度の低下を防止することができる。従って、多量のバインダ及び造孔剤が燃焼して発熱することによって、焼成中の成形体が急激に温度上昇し、大きな熱応力が発生した場合でも、多孔質ハニカム構造体にクラックが発生する事態を有効に防止することができる。また、造孔剤が焼失した後の高気孔率な構造においても、多孔質ハニカム構造体が自重によって崩壊してしまうという事態を有効に防止することが可能である。



①第1工程（坏土の調製）

本発明の製造方法においては、まず、少なくとも、珪素を含む非酸化物セラミ

ック及び／又は金属珪素からなる骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源を混合し、混練することによって坯土とする。

骨材粒子は、多孔質ハニカム構造体（焼結体）の主たる構成成分となる粒子であり、骨材粒子原料はその原料となる物質である。本発明における骨材粒子原料は、「珪素を含む」非酸化物セラミック及び／又は金属「珪素」を必須成分として含むことが必要である。本発明においては、骨材粒子がアルカリ金属と反応してアルカリ珪酸ガラスを形成し得るシリカ源を含有していることが必要だからである。また、本発明においては、上記シリカ源が骨材粒子の表面酸化膜の形態で存在していることが好ましく、そのような構成となる物質は「珪素を含む」非酸化物セラミック又は金属「珪素」であるためである。なお、金属珪素は、セラミックではないが、例えば、炭化珪素と金属珪素を骨材粒子原料とする Si-SiC 焼結体の構成物質となる場合等がある。

本発明の製造方法においては、骨材粒子原料は、珪素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素を必須成分として含むことが必要であるが、特に、炭化珪素、窒化珪素、及び金属珪素からなる群より選択された少なくとも 1 種の成分を含み、かつ、前記成分の質量の合計が前記骨材粒子原料の全質量に対し 50 質量%以上を占めるものであることが好ましい。換言すれば、本発明の骨材粒子原料には、珪素を含む非酸化物セラミック、金属珪素以外の成分が含まれていてもよく、その含有量は骨材粒子原料の全質量に対し 50 質量%未満であることが好ましい。

有機バインダは、焼成前の成形体（坯土）においてゲル状となり、成形体の機械的強度を維持する補強剤としての機能を果たす添加剤である。従って、バインダとしては、成形体（坯土）においてゲル化し得る有機高分子、例えば、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を好適に用いることができる。

造孔剤は、成形体を焼成する際に焼失して気孔を形成させることによって、気孔率を増大させ、高気孔率の多孔質ハニカム構造体を得るための添加剤である。従って、造孔剤としては、成形体を焼成する際に焼失する有機物質、例えば、グ

ラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等が挙げられるが、中でも、発泡樹脂からなるマイクロカプセル（アクリル樹脂系マイクロカプセル等）を特に好適に用いることができる。発泡樹脂からなるマイクロカプセルは、中空であることから少量の添加で高気孔率の多孔質ハニカム構造体を得られることに加え、焼成時の発熱が少なく、熱応力の発生を低減することができるという利点がある。

アルカリ金属源は、バインダの焼失後においても骨材粒子同士を結合する補強剤として機能する添加剤であり、坯土中の水分に溶解して水酸化物となり、珪素を含む非酸化物セラミック等の表面に不可避免的に存在する非晶質シリカと反応してアルカリ珪酸ガラスを形成することによって、その機能を発現する。

アルカリ金属源としては、水と反応してアルカリ金属イオンを放出し得る物質であれば特に限定されず、酸化物、水酸化物をはじめとするアルカリ金属の無機塩、脂肪酸塩等のアルカリ金属の有機塩が挙げられる。アルカリ金属の種類は特に限定されないが、カリウムやナトリウムであることが好ましい。

上記アルカリ金属源の含有量としては、成形に供する坯土が、骨材粒子原料 100 質量部に対して、アルカリ金属換算で 0.01～10 質量部に相当するアルカリ金属源を含有してなるものであることが好ましく、0.02～5 質量部に相当するアルカリ金属源を含有してなるものであることがより好ましく、0.03～1 質量部に相当するアルカリ金属源を含有してなるものであることが特に好ましい。

アルカリ金属源の含有量を上記範囲内とすることにより、仮焼及び本焼成の工程において、得られた仮焼体が少なくとも 0.01 kg/cm^2 以上の強度を有するものとなり、仮焼体（ひいては多孔質ハニカム構造体）にクラックが発生したり、或いは、仮焼体（ひいては多孔質ハニカム構造体）が自重によって崩壊してしまう事態を有効に防止することができる（なお、上記の強度の測定法については、実施例の項で詳細に説明する）。一方、アルカリ金属の含有量が上記範囲未満であると、バインダの焼失後において、仮焼体の機械的強度を維持する効果が不十分となる点において、上記範囲を超えると、仮焼体の機械的強度を維持する効果は発揮されるものの、アルカリ金属によって形成されるアルカリ珪酸ガラ

スが仮焼体（ひいては多孔質ハニカム構造体）の気孔を埋めてしまい、気孔率が低下する点において、好ましくない。

本発明における坯土には、少なくとも、上記骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源を含有することが必要であるが、必要に応じて、珪素を含む非酸化物セラミックや金属珪素以外の骨材粒子原料、或いは上記必須成分として規定されていない他の添加剤を含有させてもよい。例えば、分散媒である水への分散を促進するための分散剤、成形性を向上させるための成形助剤等を含有させることも可能である。分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。なお、上記添加剤がアルカリ金属を含むものである場合には、上記添加剤がアルカリ金属源となり得るため、別途、アルカリ金属源を添加する必要はない。このような添加剤としては、例えば、成形助剤として用いられるラウリン酸カリウム等が挙げられる。

上記骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源等は、例えば、真空土練機等により混合し、混練することによって、適当な粘度の坯土に調製する。

②第2工程（成形・乾燥）

次いで、上述のように調製した坯土を流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得る。

本明細書に言う「ハニカム状」とは、例えば、図2に示す多孔質ハニカム構造体1のように、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって、流体の流路となる複数のセル3が形成されている形状を意味する。ハニカム成形体の全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図2に示すような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。また、ハニカム成形体のセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）についても特に限定はされず、例えば、図2に示すような四角形セルの他、六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができる。

成形の方法は、特に限定されるものではなく、押出成形、射出成形、プレス成形等の従来公知の成形法を用いることができるが、中でも、上述のように調製し

た坯土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法等を好適に用いることができる。乾燥の方法も特に限定されず、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の従来公知の乾燥法を用いることができるが、中でも、成形体全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥方法が好ましい。

上述のようにして得られた本発明のハニカム成形体は、少なくとも、珪素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素からなる骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源を含有する坯土によって構成され、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形されてなるハニカム成形体であり、成形体を焼成する際に、多孔質ハニカム構造体にクラックが発生したり、或いは、多孔質ハニカム構造体が自重によって崩壊してしまう事態を有効に防止し得るという効果を発揮するものである。特に、坯土を、骨材粒子原料 100 質量部に対してアルカリ金属換算で 0.1～10 質量部に相当するアルカリ金属源を含有してなるものとすることによって、その効果はより大きいものとなる。

③第 3 工程（仮焼）

更に、上述のようにして得られたハニカム成形体を仮焼（脱脂）することによって仮焼体とする。仮焼とは、成形体中の有機物（バインダ、造孔剤、分散剤等）を燃焼させて除去する操作を意味する。一般に、バインダの燃焼温度は 160℃程度、造孔剤の燃焼温度 300℃程度であるので、仮焼温度は 200～1000℃程度とすればよい。仮焼時間は特に限定されないが、通常は、1～10 時間程度である。

④第 4 工程（本焼成）

最後に、上述のようにして得られた仮焼体を本焼成することによって多孔質ハニカム構造体を得る。本焼成とは、仮焼体中の骨材粒子原料を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作である。焼成条件（温度・時間）は、骨材粒子原料の種類により異なるため、使用する骨材粒子原料の種類に応じて適当な条件を選択すればよい。例えば、炭化珪素を骨材粒子原料として用いる場合には、1300～2300℃の温度で、1～5 時間程度焼成することが好ましい。

(実施例)

以下、気孔率60%という高气孔率の多孔質ハニカム構造体を製造した実施例、及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、以下に示す実施例、及び比較例における骨材粒子原料の平均粒子径については、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過法により検出を行う、X線透過式粒度分布測定装置（例えば、島津製作所製セディグラフ5000-02型等）により測定した50%粒子径の値を使用した。

[ハニカム成形体の製造]

(実施例1)

骨材粒子原料として、平均粒子径が $33.0\mu\text{m}$ の炭化珪素粉80質量部、及び平均粒子径が $4.0\mu\text{m}$ の金属珪素粉20質量部の合計100質量部を用意した。そして、この骨材粒子原料100質量部に対して、アルカリ金属源として、ラウリン酸カリウム0.45質量部（アルカリ金属換算で0.07質量部）を添加し、更に、有機バインダとしてメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロース、造孔剤として澱粉、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して坏土を調製した。

上記の坏土を後述するセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法により、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波乾燥とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム成形体を得た。得られたハニカム成形体の全体形状は、端面（セル開口面）形状が $35\text{mm}\times 35\text{mm}$ の正方形、長さが 152mm であり、セル形状は $1.15\text{mm}\times 1.15\text{mm}$ の正方形セル、隔壁の厚さが $310\mu\text{m}$ 、セル密度が $46.5\text{セル}/\text{cm}^2$ （ $300\text{セル}/\text{平方インチ}$ ）、総セル数が576セルのものであった。

(実施例2～6)

アルカリ金属源の種類と添加量を、ラウリン酸カリウム0.15質量部（アルカリ金属換算で0.02質量部：実施例2）、水酸化カリウム0.05質量部（アルカリ金属換算で0.03質量部：実施例3）、水酸化ナトリウム0.05質量部（アルカリ金属換算で0.03質量部：実施例4）、ラウリン酸カリウム0

． 9 質量部（アルカリ金属換算で 0. 1 5 質量部：実施例 5）、水酸化カリウム 1 0 質量部（アルカリ金属換算で 7 質量部：実施例 6）としたことを除いては、実施例 1 と同様にしてハニカム成形体を得た。

（実施例 7）

骨材粒子原料として、平均粒子径が 4. 0 μm の金属珪素粉 1 0 0 質量部を用意した。そして、この骨材粒子原料 1 0 0 質量部に対して、アルカリ金属源として、ラウリン酸カリウム 0. 4 5 質量部（アルカリ金属換算で 0. 0 7 質量部）を添加し、更に、有機バインダとしてメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロース、造孔剤として澱粉、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して坏土を調製した。その後、実施例 1 と同様にしてハニカム成形体を得た。

（比較例 1）

アルカリ金属源を添加しないことを除いては、実施例 1 と同様にしてハニカム成形体を得た。

（比較例 2 ～ 3）

アルカリ金属源の添加量を、ラウリン酸カリウム 0. 0 3 質量部（アルカリ金属換算で 0. 0 0 5 質量部：比較例 2）、水酸化カリウム 2 0 質量部（アルカリ金属換算で 1 4 質量部：比較例 3）としたことを除いては、実施例 1 と同様にしてハニカム成形体を得た。

〔仮焼〕

上記実施例 1 ～ 7、及び比較例 1 ～ 3 のハニカム成形体は、大気雰囲気中、約 4 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間、仮焼（脱脂）することによって、仮焼体を得た。

〔本焼成〕

上記実施例 1 ～ 6、及び比較例 1 ～ 3 の仮焼体は、アルゴン雰囲気中、約 1 4 5 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼成することによって、多孔質ハニカム構造体（炭化珪素焼結体）を得た。また、実施例 7 の仮焼体は、窒素雰囲気中、約 1 4 5 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼成することによって、多孔質ハニカム構造体（窒化珪素焼結体）を得た。

〔評価〕

上記実施例 1 ～ 7、及び比較例 1 ～ 3 の仮焼体については、①仮焼体の強度、

②仮焼体の状態、③多孔質ハニカム構造体の気孔率を以下に示す方法により評価した。

①仮焼体の強度

J I S R 1 6 0 8 に記載された「ファインセラミックスの圧縮強さ試験方法」に準拠して測定した。具体的には、まず、実施例 1 ～ 7、及び比較例 1 ～ 3 で調製した坯土を用いて、各実施例、比較例と同一のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有し、一辺が 3 5 mm のハニカム構造の立方体を押出成形し、各実施例、比較例と同一の乾燥方法、仮焼方法により乾燥、仮焼して、試験片を作製した。次いで、図 3 に示すように、加圧板 3 2 により、試験片 3 1 を、そのセル 3 1 a 形成方向に向かって圧力を加え、圧縮強度を測定することにより、仮焼体の強度を評価した。なお、圧縮強度は、ハニカム構造の立方体を中実体とみなし、最大荷重を 35×35 (mm²) で除することにより算出した。その結果を表 1 に示す。

②仮焼体の状態

仮焼体におけるクラックの発生の有無、及び仮焼体の自重による崩壊の有無を目視で観察することにより、仮焼体の状態を評価した。その結果を表 1 に示す。

③多孔質ハニカム構造体の気孔率

水銀圧入法で多孔質ハニカム構造体の気孔率を測定することにより、多孔質ハニカム構造体の気孔率を評価した。その結果を表 1 に示す。

(表 1)

	骨材粒子原料	アルカリ金属源			仮焼体の強度 (kg/cm ²)	仮焼体の状態	多孔質ハニカム構造体 の気孔率 (%)
		種類	量 (質量部)	アルカリ金属換算量 (質量部)			
実施例1	炭化珪素/金属珪素(80:20)	フッリン酸カリウム	0.45	0.07	0.06	クラック・崩壊なし	60
実施例2	炭化珪素/金属珪素(80:20)	フッリン酸カリウム	0.15	0.02	0.01	クラック・崩壊なし	60
実施例3	炭化珪素/金属珪素(80:20)	水酸化カリウム	0.05	0.03	0.02	クラック・崩壊なし	60
実施例4	炭化珪素/金属珪素(80:20)	水酸化ナトリウム	0.05	0.03	0.02	クラック・崩壊なし	60
実施例5	炭化珪素/金属珪素(80:20)	フッリン酸カリウム	0.9	0.15	0.12	クラック・崩壊なし	60
実施例6	炭化珪素/金属珪素(80:20)	水酸化カリウム	10	7	8	クラック・崩壊なし	58
実施例7	金属珪素	フッリン酸カリウム	0.45	0.07	0.05	クラック・崩壊なし	60
比較例1	炭化珪素/金属珪素(80:20)	—	—	—	—	崩壊	60
比較例2	炭化珪素/金属珪素(80:20)	フッリン酸カリウム	0.03	0.005	0.005	クラックあり	60
比較例3	炭化珪素/金属珪素(80:20)	水酸化カリウム	20	14	20	クラック・崩壊なし	40

[結果]

実施例 1～7 の仮焼体は、少なくとも 0.01 kg/cm^2 以上の強度を有するものであり、比較例 2 の仮焼体と比較して、強度が向上していた。また、実施例 1～7 の仮焼体はいずれも、クラックの発生や自重による崩壊は認められなかった。更に、実施例 1～7 の多孔質ハニカム構造体は、比較例 1 の多孔質ハニカム構造体と同等の気孔率が維持されており、気孔率の低下は認められなかった。

これに対し、比較例 1 の仮焼体は、自重による崩壊を防止することができなかった。また、比較例 2 の仮焼体は、 0.005 kg/cm^2 の強度しかなく、クラックを防止することができなかった。一方、比較例 3 の仮焼体は、 20.0 kg/cm^2 の強度を有するものであり、比較例 1 の仮焼体と比較して、著しく強度が向上し、クラックの発生や自重による崩壊は認められなかったものの、比較例 3 の多孔質ハニカム構造体は、比較例 1 の多孔質ハニカム構造体と比較して大幅に気孔率が低下した。即ち、目的とする高気孔率（気孔率 60%）の多孔質ハニカム構造体を得ることはできなかった。

産業上の利用可能性

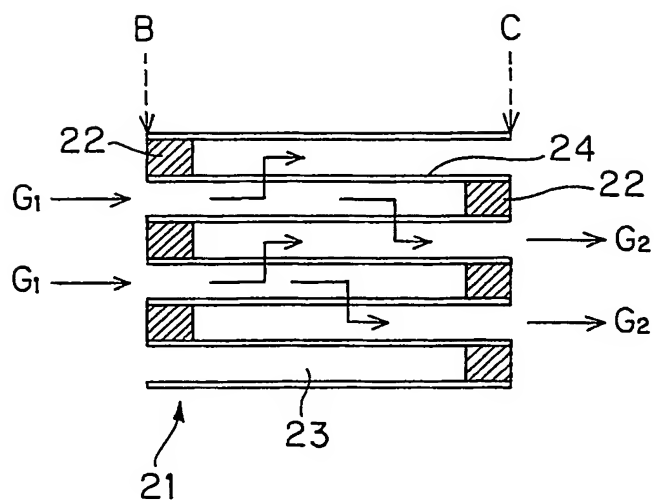
以上説明したように、本発明の多孔質ハニカム構造体の製造方法は、成形に供する坯土にアルカリ金属源を含有せしめることとしたので、成形体を焼成する際に、多孔質ハニカム構造体にクラックが発生したり、或いは、多孔質ハニカム構造体が自重によって崩壊してしまう事態を有効に防止することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも、珪素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素からなる骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源を混合し、混練することによって坏土とし、前記坏土を流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得、前記ハニカム成形体を仮焼することによって仮焼体とした後、前記仮焼体を本焼成することによって多孔質ハニカム構造体を得ることを特徴とする多孔質ハニカム構造体の製造方法。
2. 前記坏土が、前記骨材粒子原料 100 質量部に対して、アルカリ金属換算で 0.01～10 質量部に相当する前記アルカリ金属源を含有してなるものである請求項 1 に記載の多孔質ハニカム構造体の製造方法。
3. 前記骨材粒子原料が、炭化珪素、窒化珪素、及び金属珪素からなる群より選択された少なくとも 1 種の成分を含み、かつ、前記成分の質量の合計が前記骨材粒子原料の全質量に対し 50 質量%以上を占めるものである請求項 1 又は 2 に記載の多孔質ハニカム構造体の製造方法。
4. 少なくとも、珪素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素からなる骨材粒子原料、水、有機バインダ、造孔剤、及びアルカリ金属源を含有する坏土によって構成され、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形されてなることを特徴とするハニカム成形体。
5. 前記坏土が、前記骨材粒子原料 100 質量部に対して、アルカリ金属換算で 0.01～10 質量部に相当する前記アルカリ金属源を含有してなるものである請求項 4 に記載のハニカム成形体。
6. 前記骨材粒子原料が、炭化珪素、窒化珪素、及び金属珪素からなる群より選択された少なくとも 1 種の成分を含み、かつ、前記成分の質量の合計が前記骨材粒子原料の全質量に対し 50 質量%以上を占めるものである請求項 4 又は 5 に記載のハニカム成形体。

1 / 3

図 1



2 / 3

図 2

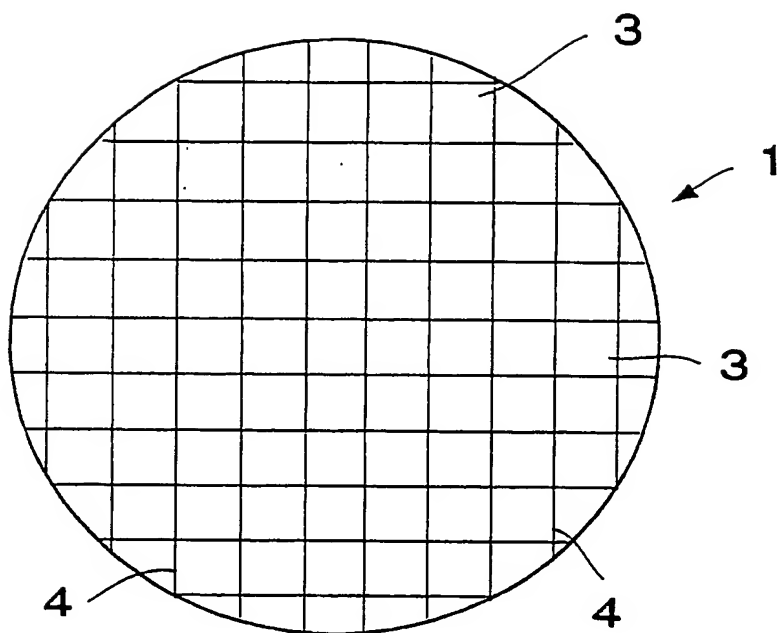
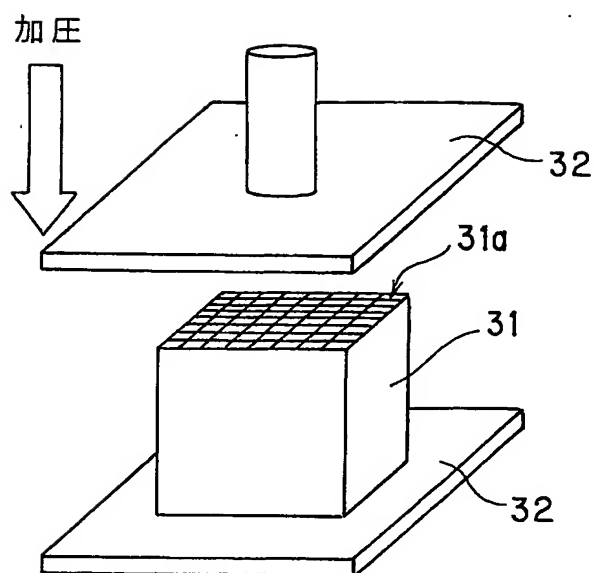


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/13428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C04B38/06, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C04B38/06, 38/00, 35/515-35/599, B28B3/20-3/26, B01D39/20, B01J35/04, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1170270 A1 (NGK INSULATORS, LTD.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims; Par. Nos. [0026], [0034] & WO 01/53233 A1 & JP 2001-199777 A Claims; Par. Nos. [0026], [0034]	1-6
X	JP 2002-47069 A (NGK INSULATORS, LTD.), 12 February, 2002 (12.02.02), Par. Nos. [0033] to [0051], [0068] & EP 1316538 A1	1-6
X	JP 2002-301323 A (NGK INSULATORS, LTD.), 15 October, 2002 (15.10.02), Par. Nos. [0024] to [0031], [0039] to [0043] & WO 02/81058 A1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 January, 2004 (15.01.04)Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B 38/06 B01D 39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B 38/06 38/00 35/515-35/599
B28B 3/20-3/26
B01D 39/20 B01J 35/04 F01N 3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1170270 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 2002. 01. 09, 特許請求の範囲, [0026], [0034] & WO 01/53233 A1 & JP 2001-199777 A, 特許請求の範囲, [0026], [0034]	1-6
X	JP 2002-47069 A (日本碍子株式会社) 2002. 02. 12, [0033]-[0051], [0068] & EP 1316538 A1	1-6
X	JP 2002-301323 A (日本碍子株式会社) 2002. 10. 15, [0024]-[0031], [0039]-[0043] & WO 02/81058 A1	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号特許庁審査官 (権限のある職員)
大橋 賢一

4 T 8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791